

525771

28 FEB 2003

PCT/JP03/11124

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

29.08.03

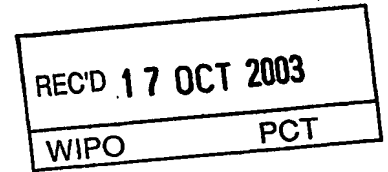
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年10月18日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-304876  
[ST. 10/C]: [JP2002-304876]

出 願 人  
Applicant(s): 三井金属鉱業株式会社

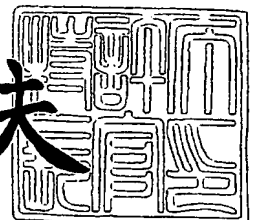


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月 3日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3081574

【書類名】 特許願

【整理番号】 02285

【提出日】 平成14年10月18日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C04B 33/32

【発明の名称】 電子部品焼成用治具

【請求項の数】 9

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社  
総合研究所内

【氏名】 星野 和友

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社  
総合研究所内

【氏名】 梶野 仁

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県大牟田市浅牟田町 3 - 1 三井金属鉱業株式会社  
セラミックス事業部内

【氏名】 井筒 靖久

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県大牟田市浅牟田町 3 - 1 三井金属鉱業株式会社  
技術開発部内

【氏名】 堀内 幸士

【特許出願人】

【識別番号】 000006183

【氏名又は名称】 三井金属鉱業株式会社

【代表者】 宮村 眞平

## 【代理人】

【識別番号】 100086726

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 森 浩之

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100096231

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 稲垣 清

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100095326

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 畑中 芳実

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 016517

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0010829

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電子部品焼成用治具

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 平均粒径30～500  $\mu\text{m}$ の粗粒ジルコニアと平均粒径0.1～10  $\mu\text{m}$ の微粒ジルコニアを、部分溶融結合材により結合して形成したジルコニア層を基材上に被覆した電子部品焼成用治具において、部分溶融結合材が酸化アルミニウム又はアルミナ・マグネシア系スピネル複合酸化物であることを特徴とする電子部品焼成用治具。

【請求項 2】 平均粒径30～500  $\mu\text{m}$ の粗粒ジルコニアと平均粒径0.1～10  $\mu\text{m}$ の微粒ジルコニアを、部分溶融結合材により結合して形成したジルコニア層を基材上に被覆した電子部品焼成用治具において、部分溶融結合材が、希土類金属酸化物、遷移金属酸化物及びアルカリ土類金属酸化物から選択される1種以上の金属酸化物と酸化アルミニウムの混合物であることを特徴とする電子部品焼成用治具。

【請求項 3】 平均粒径30～500  $\mu\text{m}$ の粗粒ジルコニアと平均粒径0.1～10  $\mu\text{m}$ の微粒ジルコニアを、部分溶融結合材により結合して形成したジルコニア層を基材上に被覆した電子部品焼成用治具において、部分溶融結合材が希土類酸化物、遷移金属酸化物及びアルカリ土類金属酸化物から成る群から選択される2種類以上の金属酸化物の混合物であることを特徴とする電子部品焼成用治具。

【請求項 4】 平均粒径30～500  $\mu\text{m}$ の粗粒ジルコニアと平均粒径0.1～10  $\mu\text{m}$ の微粒ジルコニアを、部分溶融結合材により結合して形成したジルコニア層を基材上に被覆した電子部品焼成用治具において、部分溶融結合材が、希土類金属酸化物、遷移金属酸化物及びアルカリ土類金属酸化物から選択される1種以上の金属酸化物とアルミナ・マグネシア系スピネル型複合酸化物の混合物であることを特徴とする電子部品焼成用治具。

【請求項 5】 基材とジルコニア層の間に、中間層を形成した請求項1～4のいずれかに記載の電子部品焼成用治具。

【請求項 6】 中間層が、アルミナ、アルミナ-ジルコニア又はアルミナ-マグネシア系スピネルを含む請求項5に記載の電子部品焼成用治具。

【請求項 7】 基材が煉瓦質又は磁器質である請求項 1 から 6 までのいずれかに記載の電子部品焼成用治具。

【請求項 8】 粗粒ジルコニアと、微粒ジルコニア及び部分溶融結合材との重量比が 75:25 から 25:75 である請求項 1 から 7 までのいずれかに記載の電子部品焼成用治具。

【請求項 9】 部分溶融結合材の、粗粒ジルコニア+微粒ジルコニア+部分溶融結合材に対する重量比が 3 重量%以上 25 重量%未満である請求項 1 から 8 までのいずれかに記載の電子部品焼成用治具。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、誘電体、積層コンデンサ、セラミックコンデンサ、圧電素子、サーミスタ等の電子部品を焼成する際に用いる、セッター、棚板、匣鉢等の電子部品焼成用治具に関する。

【0002】

【従来の技術】

電子部品焼成用治具として必要な性能は耐熱性や機械的強度の他に、焼成するセラミック電子部品と反応しないことが要求される。誘電体等の電子部品ワークが焼成用治具と接触し反応すると、融着したり、ワークの組成変動によって特性低下が生ずる等の問題点がある。

通常はこれらの電子部品焼成用治具の基材として、アルミナ系材料、アルミナ-ムライト系材料、アルミナ-マグネシア系スピネル材料、アルミナ-ムライト-コージュライト系材料、又はこれらの組合せによる材料が使用される。

【0003】

又ワークとの反応を防止するために、表面層にジルコニア（酸化ジルコニウム、 $ZrO_2$ ）を被覆する方法が採用されている。ジルコニアは基材との反応性は低い、が、基材との熱膨張係数の差が大きいため、繰り返し熱サイクルが生ずる使用環境下では治具の被覆に亀裂が生じたり剥離したりするといった問題がある。又治具を繰り返し使用する場合、表面のジルコニア層に含まれる粒子が脱落する

耐脱粒性や耐摩耗性が低いと、電子部品に微粒子が混入して著しい問題となる。更にジルコニアは $\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 近傍で単斜晶から正方晶への相変化が起こる。その結果、繰り返し熱サイクルによる相変態に伴う熱膨張係数の変化によりジルコニアのコーティング層が脱離しやすいという問題点がある。又未安定化ジルコニアを使用する場合には、相変態に伴う粉化が生じやすく耐脱粒性が低下する。

#### 【0004】

電子部品焼成用治具の基材表面にジルコニア層（又はジルコニア膜）を形成する方法として、塗布法、ディップコート法やスプレーコーティング法等がある。これらの方法は、比較的安価で工業用生産に適するが、形成されたジルコニア層の耐脱粒性や耐摩耗性が十分でない場合がある。特に繰り返し熱サイクルが電子部品焼成用治具に負荷される環境では、ジルコニア層が基材から剥離したり、脱粒が生じたりする場合がある。

又比較的粒子の粗い粗粒を用いてジルコニア層を形成する場合は、ジルコニア層の緻密化が起こらず、又気孔が多く形成されて基材との熱膨張差を緩和する方向に作用する。しかしジルコニア膜と基材と密着性が悪く、膜の焼結性も低下して剥離の原因となることがある。

#### 【0005】

##### 【特許文献1】

特開2001-213666号公報、段落0011

##### 【特許文献2】

特開平8-253381号公報

#### 【0006】

これらの欠点を解消するために、特許文献1及び2に示すように、金属酸化物から成る部分溶融結合材をジルコニア層に添加した電子部品焼成用治具が提案されている。例えば特許文献1には、酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) を必須成分として含み、これに酸化イットリウム ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )、酸化カルシウム ( $\text{CaO}$ )、酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ ) 及び酸化ストロンチウム (ストロンチア、 $\text{SrO}$ ) から選択される1種類以上、好ましくは2種類以上の金属酸化物を添加した部分溶融結合材を含む電子部品焼成用治具が開示されている。

この電子部品焼成用治具中の部分溶融結合材は、粗粒ジルコニア及び／又は微粒ジルコニアを結合して強度を向上させ、及び基材との密着性を向上させてジルコニア層の剥離や粉化を抑制するという効果が得られ、従って強度が十分で、経済的な製造を可能にする。

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら特許文献1に記載の部分溶融結合材は、前述の通り必須成分である酸化アルミニウムの他に第2又は第3以降の金属酸化物を必須成分としているため、選択の幅がやや狭く、より広い範囲の金属酸化物が使用できる部分溶融結合材を有する電子部品焼成用治具が要請されている。

従って本発明は、幅広い種類の金属酸化物を最小限の制約下で使用して、強度が高く、基材との密着性にも優れたジルコニア層を有する電子部品焼成用治具を提供することを目的とする。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、平均粒径30～500  $\mu\text{m}$ の粗粒ジルコニアと平均粒径0.1～10  $\mu\text{m}$ の微粒ジルコニアを、特定の組成の部分溶融結合材、つまり酸化アルミニウム又はアルミナ・マグネシア系スピネル複合酸化物単独；希土類金属酸化物、遷移金属酸化物及びアルカリ土類金属酸化物から選択される1種以上の金属酸化物と酸化アルミニウムの混合物；あるいは希土類酸化物、遷移金属酸化物及びアルカリ土類金属酸化物から成る群から選択される2種類以上の金属酸化物の混合物；もしくは希土類金属酸化物、遷移金属酸化物及びアルカリ土類金属酸化物から選択される1種以上の金属酸化物とスピネル型複合酸化物の混合物を使用して形成したジルコニア層を基材上に被覆したことを特徴とする電子部品焼成用治具である。又本発明では、基材とジルコニア層間に中間層を形成しても良い。

#### 【0009】

以下本発明を詳細に説明する。

本発明は、平均粒径が30～500  $\mu\text{m}$ の粗粒ジルコニアと平均粒径0.1～10  $\mu\text{m}$ の微粒ジルコニアを有するジルコニア層を基材上に被覆して電子部品焼成用治具

を構成する際に上記部分溶融結合材を使用することにより強度を補強して剥離等を防止する。

#### 【0010】

粗粒ジルコニアを単独で使用するするとジルコニア層の緻密化が十分に進行せず気孔が多く形成されるため、基材との熱膨張差が緩和又は吸収される。更に微粒子状の部分溶融結合材を使用することにより、該部分溶融結合材がジルコニア層と基材との間の密着性を向上させて従来は並立しえなかった「基材とジルコニア層間の熱膨張率の差異の減少による剥離防止」と「基材とジルコニア層の密着性の向上」を達成できる。

#### 【0011】

本発明では、平均粒径が $30\sim 500\ \mu\text{m}$ の粗粒ジルコニアと平均粒径が $0.1\sim 10\ \mu\text{m}$ の微粒ジルコニアとを使用し、これらを前述の部分溶融結合材により結合してジルコニア層を形成する。この発明では、微粒ジルコニアを併用することにより粗粒ジルコニア単独の場合と比較してジルコニア層としての強度が向上し、その上で、「基材とジルコニア層間の熱膨張率の差異の減少による剥離防止」と「基材とジルコニア層の密着性の向上」を達成できる。

#### 【0012】

本発明の電子部品焼成用材料はジルコニアを主成分とし、平均粒径が $30\sim 500\ \mu\text{m}$ の粗粒ジルコニアと、平均粒径が $0.1\sim 10\ \mu\text{m}$ の微粒ジルコニアを必須成分とする。粗粒ジルコニアは平均粒径が $30\ \mu\text{m}$ 未満であると、基材との熱膨張差による応力緩和効果が小さく、剥離を生じやすくなり、又粗粒ジルコニアの平均粒径が $500\ \mu\text{m}$ を越えると焼結性が低下する。微粒ジルコニアの平均粒径が $0.1\ \mu\text{m}$ 未満であると、粗粒ジルコニアとの粒径差が大き過ぎて粗粒ジルコニアと基材の密着性を向上させるという効果が小さくなり、又 $10\ \mu\text{m}$ を越えると粗粒ジルコニアに近づいて微粒ジルコニア添加の効果が小さくなる。

#### 【0013】

粗粒ジルコニアと微粒ジルコニアの重量比は75：25から25：75であることが望ましく、この範囲以外では焼結性が悪化したり、熱膨張差を緩和又は吸収できず剥離を生ずることがある。



粗粒ジルコニアは電子部品との反応性を考慮して、未安定化ジルコニア、部分安定化ジルコニア及び安定化ジルコニア、あるいはこれらの混合物を使用することが望ましい。安定化又は部分安定化は酸化イットリウム（イットリア、 $Y_2O_3$ ）、酸化カルシウム（カルシア、 $CaO$ ）や酸化マグネシウム（マグネシア、 $MgO$ ）等をジルコニアに添加することにより達成できる。

#### 【0014】

ジルコニアは室温では単斜晶系であり、温度上昇とともに、単斜晶系→（～1170℃）→正方晶系→（～2370℃）→立方晶系の相変態が起こるが、ジルコニアにイットリアやマグネシア等の部分溶融結合材（安定化剤）を固溶させることにより、高温相である正方晶や立方晶を室温下で「安定化」できる。未安定化ジルコニアでは単斜晶系→正方晶の相変態による体積変化が生ずるが、部分溶融結合材が固溶した安定化ジルコニアでは相変態が起こらなくなる。

#### 【0015】

添加する部分溶融結合材は、酸化アルミニウム（アルミナ、 $Al_2O_3$ ）又はアルミナ・マグネシア系スピネル複合酸化物（ $Al_2MgO_4$ ）単独；酸化アルミニウムと、酸化チタン（チタニア、 $TiO_2$ ）等の遷移金属酸化物の混合物（チタン酸アルミニウム複合酸化物を含む）；あるいは希土類酸化物、遷移金属酸化物及びアルカリ土類金属酸化物から成る群から選択される2種類以上の金属酸化物の混合物；又は希土類酸化物、遷移金属酸化物及びアルカリ土類金属酸化物から成る群から選択される1種類以上の金属酸化物とアルミナ・マグネシア等のスピネル型複合酸化物の混合物である。

希土類酸化物としては、酸化イットリウム、酸化セリウム及び酸化ランタン等があり、遷移金属酸化物としては、酸化チタン、酸化ニオブ及び酸化マンガン等があり、アルカリ土類金属酸化物としては、酸化カルシウム、酸化バリウム及び酸化ストロンチウム等がある。

この部分溶融結合材の金属酸化物粒子の粒径は $0.1\sim 100\mu m$ の範囲で選択できる。

#### 【0016】

単独添加される酸化アルミニウム又はアルミナ・マグネシア系スピネル複合酸

化物は基材とジルコニア層とのマッチングを良好にする。酸化アルミニウム以外の前記金属酸化物は、焼成時に液相を介して未安定化ジルコニア表面のジルコニア粒子と反応してジルコニアの一部を安定化させる機能を有する。

ジルコニアと部分溶融結合材の全量に対する部分溶融結合材の割合は3～25重量%程度であることが望ましい。添加量が3重量%未満であると添加効果が不十分になりやすく、又25重量%を越えると部分溶融結合材が基材に浸透したり、部分溶融結合材自体が独立してジルコニア層以外に溶融層を形成して密着性を低下させる恐れがある。

#### 【0017】

これらの金属酸化物を有する部分溶融結合材は、焼成時に粗粒ジルコニア同士又は粗粒ジルコニアと微粒ジルコニアとを結合してジルコニア層の強度を向上させる。ジルコニア焼結の観点から該部分溶融結合材はサブミクロンから10 $\mu$ m程度の微粒子を使用することが望ましい。

基材表面へのジルコニア層（ジルコニア膜）の形成は、ジルコニウム化合物溶液の塗布及び熱分解による方法、ジルコニア粉末をスプレーする法、基材をジルコニウム化合物溶液に浸漬した後、熱分解して前記化合物をジルコニアに変換する方法等の従来法に従って行えば良い。使用する基材は従来と同様で良く、例えば前述の通りアルミナ系材料、アルミナ-ムライト系材料、アルミナ-マグネシア系スピネル材料、アルミナ-ムライト-コーージェライト系材料、又はこれらの組合せによる材料が使用される。

#### 【0018】

なお基材表面に直接ジルコニア層を被覆するのではなく、両者間に中間層を介在させても良い。この中間層は、アルミナ、アルミナ-ジルコニア又はアルミナ-マグネシア系スピネル等で形成でき、この中間層の存在により、ジルコニア層と基材とのマッチングがより良好となり、又基材中に含まれる電子部品に有害な元素、例えばシリカ等の表面への拡散を防止できる。基材表面への中間層形成はスプレーコート法、ディップコート法等を使用して行える。

ジルコニア層形成のための焼成温度は実際に電子部品を焼成する温度より高い温度で焼成して本発明の電子部品焼成用治具が使用時に劣化しないようにするこ

とが望ましい。従って通常の電子部品焼成温度は1200～1400℃であるので、ジルコニア層焼成温度は1300～1600℃程度とすることが好ましい。

ジルコニア層には前記金属酸化物以外に不純物、例えば酸化亜鉛、酸化ビスマス、酸化ナトリウム及び酸化珪素等が存在すると反応を促進することがあるが、その場合にも不純物含有量は好ましくは1重量%以下、最大でも5重量%とすることが望ましい。

#### 【0019】

図1は、本発明の電子部品焼成用治具の一実施形態を示す部分縦断面である。

図示の通り、電子部品焼成用治具は基材11表面にジルコニア層12を形成して成っている。ジルコニア層12内のジルコニアは、多数の粗粒ジルコニア13と多数の微粒ジルコニア14を含み、これらのジルコニア粉末13、14は部分溶融結合材15で結合されている。この部分溶融結合材15は、高温焼成で部分的に溶融して液相になり、その後に冷却されて結晶化すると推測され、この結晶化により各ジルコニア粉末の結合が更に強固になると考えられている。なお符号16は部分溶融結合材の冷却時に形成される気孔である。

#### 【0020】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の電子部品焼成用治具の製造に関する実施例を記載するが、該実施例は本発明を限定するものではない。

#### 【0021】

##### 実施例1

基材として、シリカ成分が約10重量%までのアルミナ-ムライト基材を使用した。

粗粒ジルコニアとして平均粒径が約80  $\mu\text{m}$ であるイットリアで安定化させたジルコニアを70重量%、微粒ジルコニアとして平均粒径が約3  $\mu\text{m}$ でイットリアで安定化させたジルコニアを20重量%及び平均粒径が約3  $\mu\text{m}$ でカルシアで安定化させたジルコニアを5重量%、部分溶融結合材として平均粒径が約1  $\mu\text{m}$ のアルミナ5重量%を準備した。

#### 【0022】

これらをボールミルで均一に混合し、水とバインダーであるポリビニルアルコールを加えてスラリーとした。このスラリーを前記基材表面にスプレーコートした。得られたジルコニア層の厚さは約150  $\mu\text{m}$ であった。このスプレーコートした基材を100  $^{\circ}\text{C}$ で乾燥後、1400～1600 $^{\circ}\text{C}$ で2時間保持し、焼成したジルコニア層を作製して電子部品焼成用治具とした。なお作製された電子部品焼成用治具のジルコニア層には1重量%未満の不純物（酸化亜鉛）が混入していた。

#### 【0023】

この電子部品焼成用治具のジルコニア層の耐剥離性及び耐摩耗性を調べるため、該電子部品焼成用治具を、3時間掛けて500  $^{\circ}\text{C}$ から1300 $^{\circ}\text{C}$ へ急熱し、次いで3時間掛けて1300 $^{\circ}\text{C}$ から500  $^{\circ}\text{C}$ へ急冷する熱サイクルを繰り返した。熱サイクルを30回繰り返したところで、剥離しなかったジルコニア層に対して耐摩耗性試験を実施した。

耐摩耗性試験はSiC研磨紙の上で、一定荷重を電子部品焼成用治具の試料に加え、コーティング表面を研磨（一定距離で一定回数を実施）し、試料の重量減少（摩耗量）を測定した。この摩耗量を表1に示した。なお摩耗量は比較例2の摩耗量を1とした場合の相対値で表してある。

#### 【0024】

##### 実施例2

粗粒ジルコニアとして平均粒径が約70  $\mu\text{m}$ であるイットリアで安定化させたジルコニアを91重量%、微粒ジルコニアとして平均粒径が約3  $\mu\text{m}$ でカルシアで安定化させたジルコニアを3重量%、部分熔融結合材として平均粒径が約1  $\mu\text{m}$ のアルミナ3重量%と平均粒径が約1  $\mu\text{m}$ のチタニア3重量%の混合物を使用したこと以外は実施例1と同様にして電子部品焼成用治具を作製した。なおジルコニア層中には不純物の混入が見られなかった。

実施例1と同様に熱サイクルを30回繰り返し剥離しなかったので、ジルコニア層に対して耐摩耗性試験を実施した。耐摩耗性指数は表1に示す通り0.20であった。

#### 【0025】

##### 実施例3

粗粒ジルコニアとして平均粒径が約 $100\ \mu\text{m}$ であるイットリアで安定化させたジルコニアを70重量%、微粒ジルコニアとして平均粒径が約 $1\ \mu\text{m}$ でイットリアで安定化させたジルコニアを15重量%、部分溶融結合材として平均粒径が約 $1\ \mu\text{m}$ のランタニア ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) 5重量%と平均粒径が約 $1\ \mu\text{m}$ の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ スピネル10重量%の混合物を使用したこと以外は実施例1と同様にして電子部品焼成用治具を作製した。なおジルコニア層中には不純物の混入が見られなかった。

実施例1と同様に熱サイクルを30回繰り返し剥離しなかったので、ジルコニア層に対して耐摩耗性試験を実施した。耐摩耗性指数は表1に示す通り0.22であった。

#### 【0026】

##### 実施例4

粗粒ジルコニアとして平均粒径が約 $150\ \mu\text{m}$ であるイットリアで安定化させたジルコニアを80重量%、微粒ジルコニアとして平均粒径が約 $1\ \mu\text{m}$ である未安定化ジルコニアを10重量%、部分溶融結合材として平均粒径が約 $1\ \mu\text{m}$ のカルシア5重量%と平均粒径が約 $1\ \mu\text{m}$ のマグネシア5重量%の混合物を使用したこと以外は実施例1と同様にして電子部品焼成用治具を作製した。なお作製された電子部品焼成用治具のジルコニア層には1重量%未満の不純物（酸化ビスマス）が混入していた。

実施例1と同様に熱サイクルを30回繰り返し剥離しなかったので、ジルコニア層に対して耐摩耗性試験を実施した。耐摩耗性指数は表1に示す通り0.31であった。

#### 【0027】

##### 実施例5

粗粒ジルコニアとして平均粒径が約 $100\ \mu\text{m}$ であるカルシアで安定化させたジルコニアを60重量%、微粒ジルコニアとして平均粒径が約 $5\ \mu\text{m}$ でイットリアで安定化させたジルコニアを30重量%、部分溶融結合材として平均粒径が約 $1\ \mu\text{m}$ のストロンチア ( $\text{SrO}$ ) 3重量%、平均粒径が約 $1\ \mu\text{m}$ のチタン酸バリウム ( $\text{TiBaO}_3$ ) 2重量%及び平均粒径が約 $1\ \mu\text{m}$ のイットリア5重量%の混合物

を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして電子部品焼成用治具を作製した。なおジルコニア層中には不純物の混入が見られなかった。

実施例 1 と同様に熱サイクルを 30 回繰り返し剥離しなかったので、ジルコニア層に対して耐摩耗性試験を実施した。耐摩耗性指数は表 1 に示す通り 0.18 であった。

#### 【0028】

##### 比較例 1

粗粒ジルコニアとして平均粒径が約 150  $\mu\text{m}$  であるイットリアで安定化させたジルコニアを 50 重量%、微粒ジルコニアとして平均粒径が約 5  $\mu\text{m}$  で未安定化ジルコニアを 50 重量% 使用し、部分熔融結合材は使用しなかったこと以外は実施例 1 と同様にして電子部品焼成用治具を作製した。

実施例 1 と同様に熱サイクルを繰り返したところ、5 サイクルでジルコニア層が剥離した。

#### 【0029】

##### 比較例 2

粗粒ジルコニアとして平均粒径が約 100  $\mu\text{m}$  であるイットリアで安定化させたジルコニアを 70 重量%、微粒ジルコニアとして平均粒径が約 1  $\mu\text{m}$  でイットリアで安定化させたジルコニアを 30 重量% 使用し、部分熔融結合材は使用しなかったこと以外は実施例 1 と同様にして電子部品焼成用治具を作製した。

実施例 1 と同様に熱サイクルを 30 回繰り返しても剥離しなかった。しかし、上述の摩耗試験の結果、容易にジルコニア層の脱粒が起こり、電子部品焼成用治具として使用できないレベルであることが分かった。

#### 【0030】

【表 1】

実施例	ジルコニア層主成分 (重量%、平均粒径 $\mu\text{m}$ )	部分熔融結合材 (重量%、平均 粒径 $\mu\text{m}$ )	不純物 (重量 %)	耐剝離性	耐摩耗性
1	Y安定化 (70%、80 $\mu\text{m}$ ) Y安定化 (20%、3 $\mu\text{m}$ ) C安定化 (5%、3 $\mu\text{m}$ )	アルミナ (5%、1 $\mu\text{m}$ )	酸化亜鉛 1%以下	30回以上	0.14
2	Y安定化 (91%、70 $\mu\text{m}$ ) C安定化 (3%、3 $\mu\text{m}$ )	アルミナ (3%、1 $\mu\text{m}$ ) チタニア (3%、1 $\mu\text{m}$ )	—	30回以上	0.20
3	Y安定化 (70%、100 $\mu\text{m}$ ) Y安定化 (15%、1 $\mu\text{m}$ )	ランタニア (5%、1 $\mu\text{m}$ ) アルミナ-マグネシア スピネル (10%、1 $\mu\text{m}$ )	—	30回以上	0.22
4	Y安定化 (80%、150 $\mu\text{m}$ ) 未安定化 (10%、1 $\mu\text{m}$ )	カルシア (5%、1 $\mu\text{m}$ ) マグネシア (5%、1 $\mu\text{m}$ )	酸化ビスマス 1%以下	30回以上	0.31
5	C安定化 (62%、100 $\mu\text{m}$ ) Y安定化 (30%、5 $\mu\text{m}$ )	ストロンチア (3%、1 $\mu\text{m}$ ) イットリア (5%、1 $\mu\text{m}$ )	—	30回以上	0.18
比較例					
1	Y安定化 (50%、150 $\mu\text{m}$ ) 未安定化 (50%、5 $\mu\text{m}$ )	—	—	5回で剝離	—
2	Y安定化 (70%、100 $\mu\text{m}$ ) Y安定化 (30%、1 $\mu\text{m}$ )	—	—	30回以上	1.0

## 【0031】

## 実施例 6

平均粒径30  $\mu\text{m}$ のアルミナに、水とバインダーであるポリビニルアルコールを加えてスラリーとし、このスラリーを実施例1の基材上にスプレーコートし、100℃で乾燥して中間層を形成した。更にこの中間層上に実施例1と同様にしてジルコニア層を形成して電子部品焼成用治具を作製した。焼成後のジルコニア層と中間層の合計膜厚は約250  $\mu\text{m}$ であった。

実施例1と同様に熱サイクルを30回繰り返し剝離しなかったため、ジルコニア層に対して耐摩耗性試験を実施した。耐摩耗性指数は0.12であった。この結果を表2に示した。

## 【0032】

【表 2】

実施例	ジルコニア層主成分 (重量%、平均粒径 $\mu\text{m}$ )	部分溶融結合材 (重量%、平均 粒径 $\mu\text{m}$ )	中間層 (材料、 厚さ)	不純物 (重量 %)	耐剝離性	耐摩耗性
6	Y安定化 (70%、80 $\mu\text{m}$ ) Y安定化 (20%、3 $\mu\text{m}$ ) C安定化 (5%、3 $\mu\text{m}$ )	7ルミナ (5%、 1 $\mu\text{m}$ )	7ルミナ 250 $\mu\text{m}$	酸化亜鉛 1 %以下	30回以上	0.12

## 【0033】

## 【発明の効果】

本発明で使用する部分溶融結合材では、それ自身で基材とのマッチングを向上させる化合物である酸化アルミニウムを単独で含む場合にも、従来の酸化アルミニウムと他の金属酸化物の組み合わせの場合と同等又はそれ以上の耐剝離性及び耐摩耗性が得られ、安価で容易に調製できる部分溶融結合材で所望の強度を有する電子部品焼成用治具が得られる。

又従来にない組み合わせである酸化アルミニウムと、希土類金属酸化物、遷移金属酸化物及びアルカリ土類金属酸化物から選択される1種以上の金属酸化物の混合物の場合も公知の組み合わせの部分溶融結合材と同等の効果が得られ、これにより選択の幅が広がることになる。

更に希土類酸化物、遷移金属酸化物及びアルカリ土類金属酸化物から成る群から選択される2種類以上の金属酸化物の混合物である部分溶融結合材は従来存在しない新規な物質であり、焼成温度等の幅広い処理条件に適合可能な各種部分溶融結合材を提供できる。

又スピネル型複合酸化物の使用も可能である。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

本発明の電子部品焼成用治具の一実施形態を示す部分縦断面図。

## 【符号の説明】

- 11 基材
- 12 ジルコニア層
- 13 粗粒ジルコニア

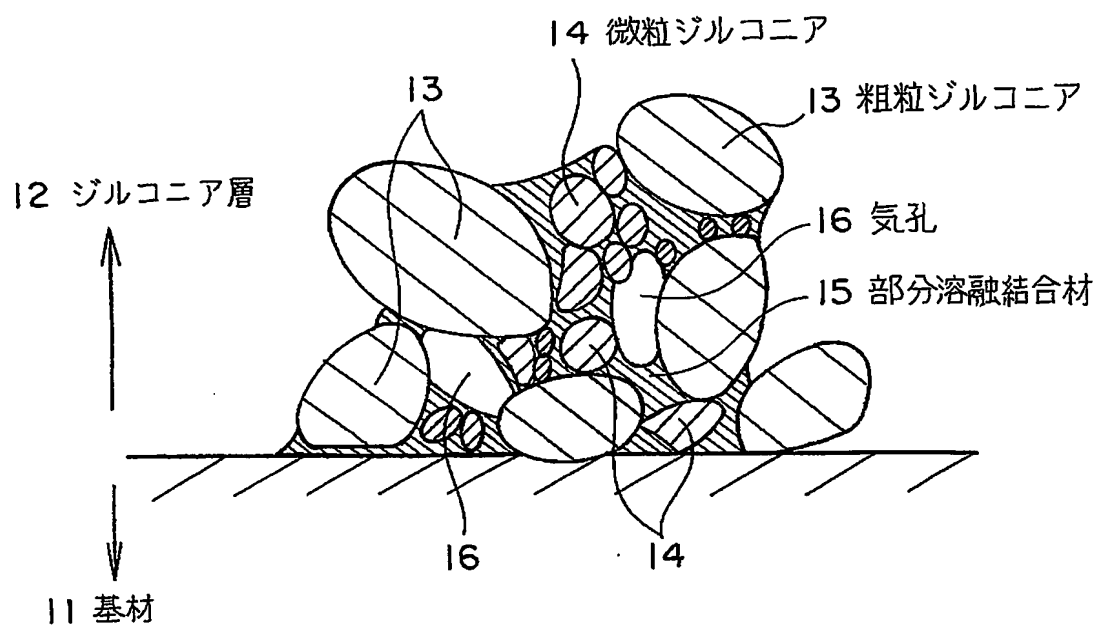


- 14 微粒ジルコニア
- 15 部分溶融結合材
- 16 気孔

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来の電子部品焼成用治具で使用される部分溶融結合材は比較的選択の幅が狭く、焼成温度等の各種条件に応じて多くの物質や混合物から選択できることが好ましい。本発明は、従来にない単独又は混合物から成る部分溶融結合材を有する電子部品焼成用治具を提供することを目的とする。

【解決手段】 基材11上に形成されるジルコニア層12中に添加される部分溶融結合材15として、①酸化アルミニウム単独又はアルミナ・マグネシア系スピネル複合酸化物単独、②酸化アルミニウムと希土類金属酸化物、遷移金属酸化物及びアルカリ土類金属酸化物から選択される1種以上の金属酸化物の混合物、③希土類酸化物、遷移金属酸化物及びアルカリ土類金属酸化物から成る群から選択される2種類以上の金属酸化物の混合物、又は④アルミナ・マグネシア系スピネル型複合酸化物を使用する。又基材とジルコニア層間に中間層を形成しても良い。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 2 - 3 0 4 8 7 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 6 1 8 3 ]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 1 月 1 2 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都品川区大崎 1 丁目 1 1 番 1 号

氏 名

三井金属鉱業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**